

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平3-167816

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月19日

H 01 G 9/05
C 08 G 61/12
H 01 G 9/02NL J
3 3 1P
7924-5E
8215-4J
7924-5E※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑮ 特 願 平1-306742

⑯ 出 願 平1(1989)11月28日

包袋済

⑰ 発 明 者 福 田 実 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑱ 発 明 者 本 橋 久 美 子 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑲ 発 明 者 山 本 秀 雄 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑳ 出 願 人 マルコン電子株式会社 山形県長井市幸町1番1号

㉑ 出 願 人 日本カーリット株式会 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
社

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 陽極リードを接続した弁作用金属素子の表面に誘電体酸化皮膜を形成し、あらかじめ表面に導電層を形成した耐熱性絶縁体で前記陽極リードの一部を被覆した後、誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合による導電性高分子膜を形成し、次いで耐熱性絶縁体表面上の導電層の一部に接触させた導電体を陽極として外部陰極との間で電解重合し、化学酸化重合による導電性高分子膜上に電解重合による導電性高分子膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

2 弁作用金属素子がアルミニウム箔またはタンタル焼結体である請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3 導電性高分子膜がポリピロール膜である請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、導電性高分子膜を固体電解質とした固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

(従来技術)

誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属の表面に、順次、化学酸化重合によって形成した導電性高分子膜、電解重合によって形成した導電性高分子膜を有し、該電解重合による導電性高分子膜上にカーボン層および導電性塗膜を形成せしめた構造の固体電解コンデンサが提案されている。このコンデンサは従来の固体電解コンデンサに比べ、静電容量が大きく温度特性、周波数特性が良いなどの特徴を有するが、漏れ電流が大きい、あるいは損失角の正接(tan δ)が大きいなどの改良すべき点が残されており、更に電解重合時に導電体(給電電極)の接触により、誘電体酸化皮膜を損傷することがあるなどの問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本願出願人は、誘電体酸化皮膜の損傷を防止する目的で、導電体を接触せしめる部分に耐熱性絶縁体を設けることを提案したが、化学酸化重合膜の生成が不均一になることがあり、このため電解酸化重合膜の生成が不均一になる問題点があった。また、生成する化学酸化重合膜の上限位置を一定に揃えるのは困難であり導電体を接触せしめる位置が変化し作業性が悪いという問題点もあった。

本発明は前記問題点を解決するためになされたもので、誘電体酸化皮膜を形成した并作用金属の表面に固体電解質として導電性高分子膜を形成せしめた構造の固体電解コンデンサにおいて、漏れ電流が小さく、かつ、損失角の正接の小さい、優れたコンデンサ特性を持つ固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

（課題を解決するための手段）

本発明者らは鋭意研究の結果、上記目的を達成しうる固体電解コンデンサの製造方法を発明するに至った。すなわち陽極リードを接続した并作用

サの概略断面図である。タンタルよりなる焼結体素子（１）とタンタル線よりなる陽極リード（８）の一部に、陽極酸化により誘電体酸化皮膜（２）を形成せしめる。次に、陽極リード（８）の一部をあらかじめ表面に導電層（３）を形成した耐熱性絶縁体（４）で被覆する。耐熱性絶縁体は、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などが用いられ、熱収縮性のシリコンチューブが好ましい。耐熱性絶縁体の表面にあらかじめ導電層を形成する方法は特に限定されず、導電性材料を塗布、または金属を蒸着したり、あるいは、ポリピロールなどの導電性高分子を化学酸化重合で形成する。耐熱性絶縁体で被覆する範囲は陽極リードの一部であり、好ましくは陽極リードの素子に接する一部である。

次に、誘電体酸化皮膜（２）を酸化剤または酸化剤を含む溶液に浸漬し、更に導電性高分子単量体または該単量体を含む溶液に浸漬するか、または逆の浸漬順序により誘電体酸化皮膜（２）上に

金属素子の陽極リードの表面に誘電体酸化皮膜を形成し、あらかじめ表面に導電層を形成した耐熱性絶縁体で前記陽極リードの一部を被覆した後、誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合による導電性高分子膜を形成し、次いで耐熱性絶縁体表面上の導電層の一部に接触させた導電体を陽極として外部陰極との間で電解重合し、化学酸化重合による導電性高分子膜上に電解重合による導電性高分子膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。

并作用金属素子はアルミニウム箔の平板形、積層形、巻回形または、タンタル箔、タンタル焼結体である。

導電性高分子としてはポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリンおよび、これらの誘導体を用い、導電性高分子の安定性の面からポリピロールが好ましい。

次に本発明の具体例を図面により更に詳しく説明する。第１図はタンタル焼結体の中心部よりタンタル線により陽極リードを取り出したコンデン

サの概略断面図である。タンタルよりなる焼結体素子（１）とタンタル線よりなる陽極リード（８）の一部に、陽極酸化により誘電体酸化皮膜（２）を形成せしめる。

次に、耐熱性絶縁体（４）上の導電層（３）の一部に導電体（７）を接触させ、支持電解質および導電性高分子単量体を含む電解液に導電体（７）の一部が没するように浸漬し、導電体（７）を陽極とし外部陰極との間で電解重合することにより、化学酸化重合による導電性高分子膜上に電解酸化重合による導電性高分子膜（８）を形成させる。この電解酸化重合において、耐熱性絶縁体（４）が無いと導電体（７）の接触により誘電体酸化皮膜（２）が損傷することがあり、損傷の結果、できあがったコンデンサの漏れ電流が大きくなり、また損失角の正接も大きくなる。

このようにして導電性高分子膜を形成した素子を、コロイダルカーボンに浸漬して表面にカーボン層を形成する。更にその上に導電性ペーストにより導電性塗膜を形成し、その一部に陽極引き出し用のリード線が接続される。導電性ペーストとしては銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト

などが使用できる。以上のように構成されたコンデンサ素子は、樹脂モールドまたは樹脂ケース、金属ケースに密封するなどの外装を施すことにより、固体電解コンデンサを得る。

(作 用)

本発明の方法により製造した導電性高分子膜を固体電解質とするコンデンサは、従来知られている方法により製造した固体電解コンデンサに比べ、電気特性が優れている。これは電解重合時に導電体が酸化皮膜を損傷しないためであり、漏れ電流が著しく小さく、かつ損失角の正接($\tan \delta$)の小さいコンデンサが得られる。

また、あらかじめ表面に導電層を形成した耐熱性絶縁体を使用しているので耐熱性絶縁体上に形成された導電層の導電度が均一になり、また、上限位置を一定に揃えることが容易なので導電体を接触させる位置を一定にでき、各素子に均一に電流が分配されるので量産時の良品率が高く、また、作業性が良い。

(実施例)

／1を含むアセトニトリル溶液の入ったステンレスビーカー中にステンレスワイヤーが設けるように浸漬し、ステンレスビーカーを陰極として1mAの定電流で電解重合を30分行った。その結果、化学酸化重合によるポリピロール膜の上に電解重合によるポリピロール膜が形成した。

ステンレスワイヤーを取り除き、洗浄、乾燥後、該素子をコロイダルカーボンおよび銀ペーストを塗布し陽極リードを取り付け、エポキシ樹脂でモールドして定格電圧25V、公称静電容量1.5μFのタンタルコンデンサを得た。完成したコンデンサの静電容量、損失角の正接($\tan \delta$)、25Vでの漏れ電流値(LC)および短絡不良発生率を第1表に示す。

比較例1

熱収縮性シリコンチューブの表面をあらかじめ導電化しない以外は実施例1に準じてタンタル固体電解コンデンサを完成した。完成したコンデンサの静電容量、 $\tan \delta$ 、漏れ電流(LC)および短絡不良発生率を第1表に示す。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

陽極リードを取り出したタンタル焼結体素子を100Vで陽極酸化し誘電体酸化皮膜を形成した。熱収縮性シリコンチューブ(信越シリコン製ST-3DG)をピロール溶液に20秒浸漬後、0.1M過硫酸アンモニウム水溶液に2分間浸漬して洗浄乾燥し、表面にポリピロールの導電層を形成した。このチューブを2mmの長さに切断して陽極リードに挿入し加熱収縮して第1図に示す様に被覆した。該素子を過酸化水素10wt%および硫酸2wt%を含む水溶液に室温で10分間浸漬した後、ピロールモノマーに20分間浸漬して反応させた。素子をピロールモノマーから取り出し洗浄、乾燥したところ誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合によるポリピロール膜が生成した。

次に熱収縮性シリコンチューブ上の導電層の一部にステンレスワイヤーを接続して陽極とし、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸0.2mol/l、ピロールモノマー0.2mol/l

シリコンチューブのみでは化学酸化重合時に過酸化水素および硫酸を含む水溶液に浸漬してもシリコンチューブへの付着が悪く化学酸化重合膜の生成が不均一となり、このため電解重合膜も不均一となり、 $\tan \delta$ 、漏れ電流が増大し短絡不良発生率も増加した。

第1表

	静電容量 (μF)	$\tan \delta$ (%)	LC (μA)	短絡不良 発生率(%)
実施例1	1.47	0.91	0.001	5
比較例1	1.25	2.33	0.21	72
実施例2	15.2	1.01	0.10	3

静電容量: 120Hzで測定

$\tan \delta$: 120Hzの誘電損失の正接

LC: 定格電圧での漏れ電流

実施例2

誘電体酸化皮膜を形成させた厚さ $40\mu\text{m}$ 、幅 3mm の高純度アルミニウム箔にかしめ付けにより陽極リードを取り付けた陽極箔を得た。

熱収縮性シリコンチューブ（信越シリコン製ST-3DG）の表面に金蒸着により導電層を形成した。このチューブを長さ 2mm に切断して陽極リードに挿入し加熱収縮して被覆した。該素子を 2mol/l ピロール/エタノール溶液に5分間浸漬した後、更に 0.5mol/l 過硫酸アンモニウム水溶液に5分間浸漬して、化学重合によりポリピロール膜を形成した。次いでこの陽極箔を渦巻状に巻回して素子を作製後、再化成により誘電体酸化皮膜の修復を行なった。更にこの素子をピロールモノマー 1mol/l 及び支持電解質としてパラトルエンスルホン酸ナトリウム 1mol/l を含むアセトニトリル溶液中に浸漬し、シリコンチューブ上にあらかじめ形成した導電層の一部にステンレスワイヤーを接触させて陽極とし、外部に設けた陰極との間に定電流電解重合（ 2mA/cm^2 80分）を行い、電解重合によるポリピロール膜を形成した。この素子をコロイダルカーボンに浸漬してカーボン層を形成し、更に銅ペーストを塗布して導電性塗膜を形成し、その一部から陰極を取り出した。この素子をケースに収納し、エポキシ樹脂で密封して、定格電圧 25V 、公称静電容量 $15\mu\text{F}$ の固体電解コンデンサを完成した。完成したコンデンサの漏れ電流、損失角の正接を第1表に示す。

（発明の効果）

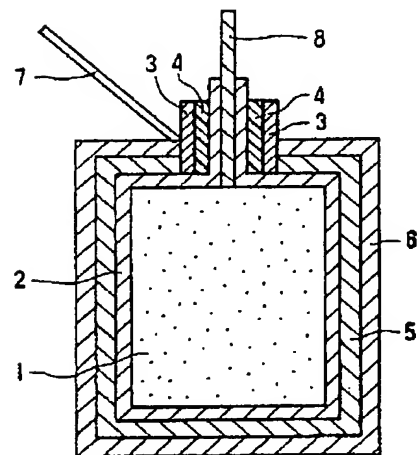
陽極リードの一部をあらかじめ表面に導電層を形成した耐熱性絶縁体で被覆し、その表面に導電体を接触させて電解重合を行うことにより誘電体酸化皮膜を損傷することなく漏れ電流が著しく小さい、またtan δ の小さい固体電解コンデンサを得ることができた。また、あらかじめ表面に均一な導電層を形成しているため結果として電解重合膜の生成が均一となり、コンデンサ特性は向上し、短絡不良発生率が著しく減少した。更に導電層の上限位置は常に一定となるので電解重合時に

導電体を接触せしめる位置も一定となり量産化が容易である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はタンタル焼結体素子の中心部よりタンタル線により陽極リードを取り出したコンデンサの概略断面図である。

- | | |
|--------------------|------------------|
| 1：タンタル焼結体素子 | 3：導電層 |
| 2：誘電体酸化皮膜 | 4：耐熱性絶縁体 |
| 5：化学酸化重合による導電性高分子膜 | 6：電解重合による導電性高分子膜 |
| 7：導電体 | 8：陽極リード |



特許出願人 マルコン電子株式会社
特許出願人 日本カーリット株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl.³

H 01 G 9/24

識別記号

A

庁内整理番号

7924-5E

⑦発明者 伊 佐

功

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成8年(1996)5月31日

【公開番号】特開平3-167816
【公開日】平成3年(1991)7月19日
【年通号数】公開特許公報3-1679
【出願番号】特願平1-306742
【国際特許分類第6版】

H01G 9/012
C08G 61/12 NLJ 8215-4J
H01G 9/00
9/028

【F1】

H01G 9/05 P 9174-5E
9/24 A 9174-5E
9/02 331 E 7354-5E

手 形 補 正

平成7年 / 月 30日

特許庁長官 高島 章 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第806742号

2. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区神田和泰町1番地

〒101 電話 03(5821)2020

名 称 日本カーリット株式会社

代表者 野 村 由 己 夫



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書第8頁第18行の「を接続して」を「を並列して」に補正します。

以 上